

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-307977

(43)Date of publication of application : 19.11.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/58

(21)Application number : 04-110357

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1992

(72)Inventor : MIYABAYASHI MITSUTAKA
KARASAWA TAMAE

(54) NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY AND ELECTRODE MATERIAL THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly reliable secondary having a large capacity and good charge-discharge cycle property by using a negative pole material which is a mixture of carbonaceous particles having specified multiphase structure and a single phase structure and a specified electrolytic liquid.

CONSTITUTION: A material for a negative pole electrode is a mixture of carbon particles (A) which have $3.35\text{--}3.39\text{\AA}$; peak of face distance d_{002} (PA) by x-ray wide angle diffraction and multiphase structure and 0.2 or more $R=IR/IA$ (wherein IA stands for the intensity of the peak PA existing in $1580\text{--}1620\text{cm}^{-1}$ and IB for the intensity of the peak PB existing in $1350\text{--}1370\text{cm}^{-1}$) by Raman spectrometry using argon laser light with 5145\AA ; wavelength and carbon particles (B) which have $3.36\text{--}3.60\text{\AA}$; peak of distance d_{002} and $7\text{m}^2/\text{g}$ or more specific surface area and a single phase structure. An electrolytic liquid is prepared by dissolving an alkali metal salt in a solvent containing 10-70volume% of ethylene carbonate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3291756

[Date of registration] 29.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-307977

(43)公開日 平成5年(1993)11月19日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40
4/58

識別記号

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-110357

(22)出願日 平成4年(1992)4月28日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 宮林 光孝

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 唐沢 環江

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 隆也

(54)【発明の名称】 非水溶媒二次電池およびその電極材料

(57)【要約】 (修正有)

【目的】電極容量の大きい、充放電サイクル特性のすぐれた負極材料と、信頼性の高い二次電池の提供。

【構成】X線広角回折による面間隔 d_{002} が 3.35Å 以上 3.39Å 以下のピークを有し、波長 5145Å のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R=I_B/I_A$ (ただし、 I_A はラマンスペクトルにおいて、 $1580\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピーク P_A の強度を、 I_B は $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピーク P_B の強度とする)で示される R 値が 0.2 以上である、多相構造を有する炭素質粒子(A)と、X線回折による面間隔(d_{002})が 3.36Å 以上 3.60Å 以下のピークを有し、比表面積が $7\text{m}^2/\text{g}$ 以下である、単相構造を有する炭素質粒子(B)との混合物で、再充電可能な正極と負極と、電解質塩を溶解してなる非水電解液とを兼ね備えた二次電池の、負極用電極材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 再充電可能な正極と、再充電可能な負極と、電解質塩を溶解してなる非水電解液とを兼ね備えた二次電池の、前記負極用の電極材料であって、多相構造を有する炭素質物粒子(A)と、単相構造を有する炭素質物粒子(B)との混合物で、該炭素質物粒子(A)は、X線広角回折による(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上3.39Å以下のピークを有し、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、

$$R = I_B / I_A$$

(ただし、 I_A はラマンスペクトルにおいて、1580~1620 cm^{-1} の範囲に存在するピーク P_A の強度を、 I_B は1350~1370 cm^{-1} の範囲に存在するピーク P_B の強度とする)で示されるR値が0.2以上である炭素質物の粒子であり、該炭素質物粒子(B)はX線広角回折による(002)面の面間隔(d_{002})が3.36Å以上3.60Å以下のピークを有し、比表面積が7 m^2/g 以下である炭素質物の粒子であることを特徴とする電極材料。

【請求項2】 再充電可能な正極と、再充電可能な負極と、電解質塩を溶解してなる非水電解液とを兼ね備えた二次電池であって、該負極が下記(1)を満たす炭素質物を50~98重量%含み、電解液が下記(2)を満たす電解液であることを特徴とする二次電池

(1) 多相構造を有する炭素質物粒子(A)と、単相構造を有する炭素質物粒子(B)との混合物であって、該炭素質物粒子(A)は、X線広角回折による(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上3.39Å以下のピークを有し、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、下記R値が0.2以上である炭素質物の粒子であり、該炭素質物粒子(B)はX線広角回折による(002)面の面間隔(d_{002})が3.36Å以上3.60Å以下のピークを有し、比表面積が7 m^2/g 以下である炭素質物の粒子であること。

$R = I_B / I_A$ (ラマンスペクトルにおいて、1580~1620 cm^{-1} の範囲にピーク P_A を有し、1350~1370 cm^{-1} の範囲にピーク P_B を有し、 P_A の強度を I_A 、 P_B の強度を I_B とする)

(2) エチレンカーボネートを10vol%以上、70vol%以下含有する溶媒にアルカリ金属塩ないし4級アルキルアンモニウム塩を溶解させてなる電解液

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】

【0002】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水溶媒二次電池(以下単に二次電池とする)に関し、特に高容量で充放電特性にすぐれ、かつ信頼性の高い二次電池及びその電極材

料に関する。

【0003】

【従来の技術】 高容量の二次電池としてリチウム二次電池の開発が注目されており、電極材料として種々の物質が検討されている。しかし、電極容量と充放電特性の両者を満足する物質は見つかっていない。たとえば、ポリアセチレンなどの導電性高分子は、特にリチウムイオンのドーブ能力と充放電サイクルの安定性に問題がある。

【0004】 またリチウム金属を負極電極に用いた場合には、次の理由により充放電サイクル特性が極めて悪い。すなわち、電池の放電時に負極体からイオンとなって電解液中に移動した Li が充電時に負極体に電析するとき、充放電サイクルの反復に伴ないデンドライト状となるからである。デンドライト状 Li は極めて高活性なため、電解液を分解し、電池の充放電サイクル特性を劣化させる。加えて、このデンドライト状 Li が成長すると、最後にはセパレータを貫通して正極体に達して短絡を引き起すため、充放電サイクル寿命も短い。

【0005】 一方、有機化合物を焼成した炭素質物を担持体とし、これに Li または Li を主体とするアルカリ金属を担持させた物質を負極電極として用いることも提案されている。この構成では、リチウムイオンが炭素結晶の層間あるいは非晶部の芳香環網の広がりには含まれない。そのため、リチウムが電析してもデンドライト状にならない。そのため、負極電極の充放電サイクル特性は飛躍的に向上したが、満足のいく電極容量は得られていない。

【0006】 本発明の目的は、電極容量の大きい、充放電サイクル特性にすぐれた負極電極材料を提供することにある。また、本発明の別の目的は、この負極電極材料と特定の電解液との組み合わせにより、容量が大きく充放電サイクル特性にすぐれ、また信頼性の高い二次電池を提供することにある。

【0007】

【発明の構成】

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の電極材料は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極と、電解質塩を溶解してなる非水電解液とを兼ね備えた二次電池の、負極用電極材料であって、多相構造を有する炭素質物粒子

(A)と、単相構造を有する炭素質物粒子(B)との混合物で、該炭素質物粒子(A)は、X線広角回折による(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上3.39Å以下のピークを有し、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R = I_B / I_A$

(ただし、 I_A はラマンスペクトルにおいて、1580~1620 cm^{-1} の範囲に存在するピーク P_A の強度を、 I_B は1350~1370 cm^{-1} の範囲に存在するピーク P_B の強度とする)で示されるR値が0.2以上である炭素質物の粒子であり、該炭素質物粒子(B)はX線広

3

角回折による(002)面の面間隔(d_{002})が3.36Å以上3.60Å以下のピークを有し、比表面積が $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である炭素質物の粒子であることを特徴とする。

【0009】さらに、本発明の非水溶媒二次電池は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極と、電解質塩を溶解してなる非水電解液とを兼ね備えた二次電池であって、該負極が下記(1)を満たす炭素質物を50~98重量%含み、電解液が下記(2)を満たす電解液であることを特徴とする非水溶媒二次電池である。

(1)多相構造を有する炭素質物粒子(A)と、単相構造を有する炭素質物粒子(B)との混合物であって、該炭素質物粒子(A)は、X線広角回折による(002)面の面間隔 d_{002} が3.36Å以上3.60Å以下のピークを有し、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、下記R値が0.2以上である炭素質物の粒子であり、該炭素質物粒子(B)はX線広角回折による(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上3.45Å以下のピークを有し、比表面積が $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である炭素質物の粒子であること

$R = I_B / I_A$ (ラマンスペクトルにおいて、 $1580 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_A を有し、 $1350 \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P_B を有し、 P_A の強度を I_A 、 P_B の強度を I_B とする)

(2)エチレンカーボネートを10vol%以上、70vol%以下含有する溶媒に、アルカリ金属塩を溶解させてなる電解液

【0010】

【実施例】本発明による電極材料は、多相構造を有する炭素質物粒子(A)と単相構造を有する炭素質物粒子

(B)との混合物である。本発明の電極材料を構成する炭素質物粒子(A)は、核を形成する炭素質物(N)と、この核の表面に形成される表層の炭素質物(S)の少なくとも2相からなる多相構造を有する。さらに、多相構造に対応して、X線広角回折において少なくとも2つのピークを有することが好ましい。すなわち、核の炭素質物(N)に対応するX線広角回折のピークとして、(002)面の面間隔 d_{002} が3.35Å以上3.39Å未満、好ましくは3.35Å以上3.38Å以下、さらに好ましくは3.35Å以上3.37Å以下、特に好ましくは3.36Å以上3.37Å以下であるピークを有する。

【0011】また、このピークに対応するC軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が好ましくは200Å以上、より好ましくは300Å以上、さらに好ましくは600Å以上、特に好ましくは750Å以上、最も好ましくは800Å以上1000Å以下である。さらに、表層の炭素質物(S)に対応するピークとして好ましくは d_{002} が3.40Å以上、より好ましくは3.43Å以上3.7

4

5Å以下、さらに好ましくは3.45Å以上3.70Å以下、特に好ましくは3.46Å以上3.67Å以下、最も好ましくは3.47Å以上3.60Å以下であるピークを有する。

【0012】またこのピークに対応する L_c が、好ましくは100Å未満、より好ましくは7Å以上70Å以下、さらに好ましくは10Å以上50Å以下、特に好ましくは12Å以上40Å以下、最も好ましくは15Å以上35Å以下、特に最も好ましくは17Å以上30Å以下である。なお、X線広角回折図のピークは、各ピークのプロファイルを非対称ピアソンV I I関数で近似し、ガウス-ジョルダン法を適用した最小二乗法により分離した。

【0013】分離した2つのピークのピーク強度比 $I(3.40 \sim) / I(3.35 \sim 3.39)$ は、好ましくは0.002以上であり、より好ましくは0.005以上0.10以下、さらに好ましくは0.008以上0.080以下、特に好ましくは0.010以上0.050以下、最も好ましくは0.015以上0.030未満である。ここで $I(3.40 \sim)$ は d_{002} が3.40Å以上のピークの強度であり、 $I(3.35 \sim 3.39)$ は d_{002} が3.35Å以上3.39Å以下のピークの強度である。

【0014】また、 2θ (回折角) $=25.0^\circ$ での回折強度 $I(2\theta=25^\circ)$ の、 $I(3.35 \sim 3.39)$ に対する比 $I(2\theta=25^\circ) / I(3.35 \sim 3.39)$ は、好ましくは0.002以上、より好ましくは0.005以上0.10以下、さらに好ましくは0.008以上0.080未満、特に好ましくは0.010以上0.050以下、最も好ましくは0.012以上0.030未満である。

【0015】また、核となる炭素質物(N)がさらに2相以上からなる時は、X線広角回折において d_{002} が3.35Å以上3.39Å未満の領域に2つ以上のピークを有する。同様に、表層となる炭素質物(S)がさらに2相以上からなる時は、X線広角回折において d_{002} が3.43Å以上の領域に2つ以上のピークを有する。この場合 d_{002} が3.40Å以上のピークのピーク強度の和を $\Sigma I(3.40 \sim)$ 、 d_{002} が3.35Å以上3.39Å未満のピークのピーク強度の和を $\Sigma I(3.35 \sim 3.39)$ とすると、両者の強度比 $\Sigma I(3.40 \sim) / \Sigma I(3.35 \sim 3.39)$ は、前述の単層構造の場合と同じ値の範囲であることが好ましい。

【0016】さらに d_{002} が3.40Å以上のピークの積分強度の総和を $I(3.40 \sim, \text{積分強度})$ 、 d_{002} が3.35~3.39Åのピークの積分強度の総和を $I(3.35 \sim 3.39, \text{積分強度})$ とすると、両者の比 $I(3.40 \sim, \text{積分強度}) / I(3.35 \sim 3.39, \text{積分強度})$ は0.002以上1.3以下であることが好ましく、より好ましくは0.005以上1.2以下、さらに好ましくは0.008以上1.1以下、特に好ましくは0.01以上1.0以下、最も好ましくは0.02以上0.9以下で

ある。

【0017】さらに本発明の電極材料を構成する炭素質物粒子(A)は、波長5145Åのアルゴンイオンレーザ光を用いたラマンスペクトル分析において、次の様なスペクトルの特徴を有する。以下、特に断らない限り、スペクトル及びピークは同条件によるラマンスペクトルである。すなわち、式(1)で示されるR値が0.2以上、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.35以上1.8以下、さらに好ましくは0.4以上1.5以下、特に好ましくは0.45以上1.3以下、最も好ましくは0.5以上1.1以下である。

$$【0018】R = I_B / I_A \quad (1)$$

ただし、 I_A はラマンスペクトルにおいて、1580~1620 cm^{-1} の範囲に存在するピーク P_A の強度、 I_B は1350~1370 cm^{-1} の範囲に存在するピーク P_B の強度である。ラマンスペクトルには、表層を形成する炭素質物の微細構造が寄与する。

【0019】すなわち、 P_A は芳香環網面の広がりが増して成長、形成される結晶構造に対応して観察されるピークであり、 P_B は乱れた非晶構造に対応したピークである。両者のピーク強度 $I_B \cdot I_A$ の比 $R (= I_B / I_A)$ は、炭素質物、すなわち炭素質粒子、炭素質繊維などの表層における非晶構造部分の割合が大きいほど大きな値を示す。

【0020】また、 P_A の位置は結晶部分の完全性の度*

$$G = \frac{I(1340 \sim 1380 \text{cm}^{-1} \text{の範囲の積分強度})}{I(1580 \sim 1620 \text{cm}^{-1} \text{の範囲の積分強度})} \quad (2)$$

【0024】本発明の電極材料を構成する炭素質物粒子(A)は、真密度が2.05 g/cc 以上、好ましくは2.08 g/cc 以上、より好ましくは2.10 g/cc 以上2.20 g/cc 以下、さらに好ましくは2.12 g/cc 以上2.20 g/cc 以下、特に好ましくは2.13 g/cc 以上2.19 g/cc 以下、最も好ましくは2.14 g/cc 以上2.18 g/cc 以下である。この真密度は、表層と核を包含する多相構造に含まれる全体の炭素質物の平均の真密度として与えられる。

【0025】また、本発明に用いられる炭素質物粒子(A)は、示差熱分析においても、上述の多相構造に応じて、少なくとも2個の発熱ピークが重なった、幅広い温度領域での発熱挙動を示す。この温度領域は、好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上、さらに好ましくは200℃以上、特に好ましくは250℃以上500℃以下、最も好ましくは280℃以上400℃以下である。

【0026】発熱ピークの終了端温度が好ましくは800℃以上、より好ましくは810℃以上、さらに好ましくは820℃以上980℃以下、特に好ましくは830℃以上970℃以下、最も好ましくは840℃以上950℃以下である。発熱ピークの開始端温度が、好ましく

*合によって変化する。本発明に用いる炭素質物粒子

(A)の P_A の位置は、前述のように1580~1620 cm^{-1} であるが、好ましくは1585~1620 cm^{-1} 、より好ましくは1590~1620 cm^{-1} 、さらに好ましくは1595~1615 cm^{-1} 、特に好ましくは1600~1610 cm^{-1} の範囲である。

【0021】ピークの半値半幅は、炭素質物の高次構造が均一であるほど狭い。本発明に用いる炭素質物の P_A の半値半幅は、好ましくは8 cm^{-1} 以上、より好ましくは10 cm^{-1} 以上、さらに好ましくは12~60 cm^{-1} 、特に好ましくは13~55 cm^{-1} 、最も好ましくは15~50 cm^{-1} である。 P_B は通常、1360 cm^{-1} にピークを有する。 P_B の半値半幅は、好ましくは20 cm^{-1} 以上、より好ましくは20~150 cm^{-1} 、さらに好ましくは25~125 cm^{-1} 、特に好ましくは28~115 cm^{-1} 、最も好ましくは30~110 cm^{-1} である。

【0022】また、本発明の炭素質物粒子(A)は、式(2)で示されるG値が0.2以上、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.4以上1.8以下、さらに好ましくは0.5以上1.5以下、特に好ましくは0.6以上1.3以下、最も好ましくは0.7以上1.1以下である。

【0023】

【数1】

は700℃以下、より好ましくは680℃以下、さらに好ましくは550℃以上680℃以下、特に好ましくは570℃以上670℃以下、最も好ましくは580℃以上650℃以下である。

【0027】また、発熱ピーク温度は、好ましくは650℃以上840℃以下、より好ましくは660℃以上835℃以下、さらに好ましくは670℃以上830℃以下、特に好ましくは680℃以上820℃以下、最も好ましくは690℃以上810℃以下である。また、本発明の電極材料を構成する炭素質物粒子(A)は、体積平均粒径が好ましくは6 μm 以上80 μm 以下、好ましくは10 μm 以上60 μm 以下、より好ましくは12 μm 以上50 μm 以下、さらに好ましくは15 μm 以上45 μm 以下、特に好ましくは17 μm 以上40 μm 以下、最も好ましくは20 μm 以上35 μm 以下である。

【0028】また、本発明に用いられる炭素質物粒子(A)は、BET法を用いて測定した比表面積が好ましくは12 m^2/g 以下、より好ましくは10 m^2/g 以下、さらに好ましくは0.1 m^2/g 以上8 m^2/g 以下、特に好ましくは0.2 m^2/g 以上5 m^2/g 以下、最も好ましくは0.5 m^2/g 以上4 m^2/g 以下である。さらに、この炭素質物粒子(A)は、内部に細孔を有することが好

ましい。全細孔容積及び後述の平均細孔半径は、定容法を用いて、いくつかの平衡圧力下で試料への吸着ガス量（ないしは脱離ガス量）を測定しながら、試料に吸着しているガス量を測定することにより求める。

【0029】全細孔容積は、細孔が液体窒素により充填されていると仮定して、相対圧力 $P/P_0 = 0.995$ で吸着したガスの全量から求める。

$$V_{liq} = (P_{atm} \cdot V_{ads} \cdot V_m) / RT \quad (1)$$

ここで、 P_{atm} と T はそれぞれ大気圧力 (Kgf/cm^2) と絶対温度 (K) であり、 R は気体常数である。 V_m は吸着したガスの分子容積（窒素では $34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ）である。本発明に用いる炭素質物粒子 (A) は、上述のようにして求めた全細孔容積が $1.5 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは全細孔容積が $2.0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 以上、 $8 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 以下、さらに好ましくは $3.0 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ 、とくに好ましくは $4.0 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ ml/g}$ である。

【0031】平均細孔半径 (γ_p) は、上述の (1) 式より求めた V_{liq} と、BET法で得られた比表面積 S から、下記 (2) 式を用いて計算することで求める。なお、ここで細孔は円筒状であると仮定する。

$$\gamma_p = 2 V_{liq} / S \quad (2)$$

このようにして、窒素ガスの吸着から求めた炭素質物の平均細孔半径 (γ_p) は、 $8 \sim 100 \text{ \AA}$ であることが好ましい。より好ましくは $10 \sim 80 \text{ \AA}$ 、さらに好ましくは $12 \sim 60 \text{ \AA}$ 、とくに好ましくは $14 \sim 40 \text{ \AA}$ である。

【0032】さらに、本発明に用いられる炭素質物は、水銀ポロシメーターによる細孔容積が、好ましくは 0.05 ml/g 以上 2 ml/g 以下、より好ましくは 0.10 ml/g 以上 1.5 ml/g 以下、さらに好ましくは $0.15 \sim 1.0 \text{ ml/g}$ 、とくに好ましくは $0.20 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ である。前述のとおり、本発明の電極材料は多相構造を有する炭素質物粒子 (A) と、単相構造を有する炭素質物粒子 (B) の混合物からなる。

【0033】炭素質物粒子 (B) は、X線広角回折による (002) 面の面間隔 d_{002} が 3.36 \AA 以上 3.62 \AA 以下のピークを有する。好ましくは d_{002} が 3.36 \AA 以上 3.50 \AA 以下、より好ましくは 3.36 \AA 以上 3.45 \AA 以下、さらに好ましくは 3.36 \AA 以上 3.40 \AA 以下、特に好ましくは 3.36 \AA 以上 3.39 \AA 以下、最も好ましくは 3.37 \AA 以上 3.38 \AA 以下である。

【0034】またC軸方向の結晶子の大きさ L_c が、好ましくは 15 \AA 以上、より好ましくは 20 \AA 以上 800 \AA 未満、さらに好ましくは 25 \AA 以上 750 \AA 未満、特に好ましくは 150 \AA 以上 600 \AA 未満、最も好ましくは 160 \AA 以上 300 \AA 未満である。また、炭素質物粒子 (B) の比表面積はBET法による測定で $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以

* P : 吸着ガスの蒸気圧 (mmHg)

P_0 : 冷却温度での吸着ガスの飽和蒸気圧 (mmHg)

吸着した窒素ガス量 (V_{ads}) より、下記 (1) 式を用いて細孔中に充填されている液体窒素量 (V_{liq}) に換算することで、全細孔容積を求める。

【0030】

下、好ましくは $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.02 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0035】炭素質物粒子 (B) のスペクトル分析における前述の R 値は、好ましくは 0.20 以上、より好ましくは 0.25 以上 1.3 以下、さらに好ましくは 0.28 以上 1.0 未満、特に好ましくは 0.30 以上 0.60 未満、最も好ましくは 0.32 以上 0.50 未満である。また、炭素質物粒子 (B) の体積平均粒径は、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 未満、最も好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。

【0036】また、炭素質物粒子 (B) は、球状であることが好ましい。本発明の電極材料は、上述の炭素質物粒子 (A) と炭素質物粒子 (B) の混合物からなるが、混合割合は

炭素質物粒子 (A) の重量 / (炭素質物粒子 (A) + 炭素質物粒子 (B)) の重量

が 0.30 以上 0.90 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.40 以上 0.80 以下、さらに好ましくは 0.45 以上 0.75 以下、特に好ましくは 0.50 以上 0.73 以下、最も好ましくは 0.60 以上 0.70 以下である。

【0037】また、この混合物の粒子の比表面積は、好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。また、体積平均粒径は、好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上 $35 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $6 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である。

【0038】本発明の電極材料において、炭素質物粒子 (A) および (B) の粒径分布は、次の形態が好ましい。すなわち、体積平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下のものが 20 容量%以下、好ましくは 15 容量%以下、さらに好ましくは 10 容量%以下、特に好ましくは 5 容量%以下に、また、 $10 \mu\text{m}$ 以上が 80 容量%以上、より好ましくは 85 容量%以上、さらに好ましくは 90 容量%以

上、特に好ましくは95容量%以下に分級した成分は、炭素質物粒子(A)が大部分を占め、その成分は、 d_{002} が3.35Å以上3.39Å未満のピークを有し、ラマンスペクトルのR値が0.2以上といった炭素質物粒子(A)の特性を示すことが好ましい。

【0039】一方、体積平均粒径が10μm以下のものが80容量%以上、より好ましくは85容量%以上、さらに好ましくは90容量%以上、特に好ましくは95容量%以上に分級した成分は、炭素質物粒子(B)が大部分を占め、その成分は、 d_{002} が3.36Å以上3.60Å以下のピークを有し、比表面積が7m²/g以下であるといった炭素質物粒子(B)の特性を示すことが好ましい。

【0040】本発明の電極材料を構成する炭素質物粒子(A)は、下記方法により製造することができる。前述の通り、炭素質物粒子(A)は、核となる炭素質物(N)と、表層を形成する(S)とから構成される。

(炭素質物(N)の合成)核となる炭素質物(N)は、真密度が2.15g/cc以上、より好ましくは2.16g/cc以上2.26g/cc以下、さらに好ましくは2.18g/cc以上2.26g/cc以下、特に好ましくは2.19g/cc以上2.25g/cc以下、最も好ましくは2.20g/cc以上2.24g/cc以下である。

【0041】核となる炭素質物(N)は、X線広角回折において(002)面の面間隔 d_{002} が、3.35Å以上3.39Å以下、好ましくは3.35Å以上3.38Å以下、さらに好ましくは3.35Å以上3.37Å以下、最も好ましくは3.35Å以上3.36Å以下のピークを有する。またC軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が、好ましくは200Å以上、より好ましくは300Å以上、さらに好ましくは600Å以上、特に好ましくは750Å以上、最も好ましくは800Å以上1000Å以下である。

【0042】核となる炭素質物(N)は、粒子状ないし繊維状であり、好ましくは粒子状である。粒子状の場合、その体積平均粒径が好ましくは2μm以上50μm以下、より好ましくは5μm以上40μm以下、さらに好ましくは8μm以上35μm以下、特に好ましくは10μm以上30μm以下、最も好ましくは15μm以上25μm以下である。

【0043】一方、繊維状の場合は、平均直径が20μm以下、好ましくは18μm以下、より好ましくは15μm以下、さらに好ましくは14μm以下、特に好ましくは0.1μm以上12μm以下、最も好ましくは0.2μm以上10μm以下である。

【0044】炭素質物(N)の比表面積U(N)は、好ましくは70m²/g以下、より好ましくは50m²/g以下、さらに好ましくは0.1m²/g以上30m²/g以下、特に好ましくは1.0m²/g以上20m²/g以下、最も好ましくは1.2m²/g以上15m²/g以下であ

る。

【0045】炭素質物(N)は、(A)有機化合物を、不活性ガス流中又は真空中において、300~3000℃、好ましくは500~3000℃の温度で加熱することによって分解し、炭素化と黒鉛化を行なう方法、

(B)カーボンブラック、コークスなどの炭素質物をさらに加熱して炭素化を適当に進める方法、(C)人造黒鉛、天然黒鉛、気相成長黒鉛ウィスカーをそのまま用いる方法により得ることができる。

10 【0046】方法(A)における有機化合物としては、ナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；上記各化合物の混合物を主成分とする各種のピッチ；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンのような、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、または1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と結合してなる縮合複素環化合物；上記各化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；さらにベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族単環炭化水素、またそれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、例えば1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、その二無水物又はそのジイミドなどの誘導体を挙げることができ

30 る。
【0047】上述のピッチについてさらに詳述すると、ナフサの分解の際に生成するエチレンヘビーエンドピッチ、原油の分解の時に生成する原油ピッチ、石炭の熱分解の際に生成するコールピッチ、アスファルトの分解によって生成するアスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等を熱分解して生成するピッチなどを例として挙げることができる。また、これらの各種のピッチをさらに不活性ガス流下などで加熱し、キノリン不溶分が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上のメソフェーズピッチにして用いることができる。

40 【0048】さらに、プロパン、プロピレンのような脂肪族の飽和又は不飽和の炭化水素や、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル樹脂、ポリ(α-ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル樹脂、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレンなどの共役系樹脂のような有機高分子をも用いることができる。

50 【0049】この様にして合成した炭素質物(N)に表層の炭素質物(S)を形成するには、たとえば

(1) 核となる炭素質物(N)の表面上に、有機化合物を被覆した後炭素化して炭素質物(S)を形成する方法、

(2) 炭素質物(N)の表面上に有機化合物を炭素化して炭素質物(S)を形成しそのまま炭素質物(N)の比表面積U(A)の1/2以下の比表面積(U)を有する炭素質物の粒子とする方法

(3) 炭素質物(N)の表面上に有機化合物を炭素化して炭素質物(S)を形成した後、粉碎工程を行う方法のいずれかを用いることができる。この際、いずれの方法を用いても、炭素質物粒子(A)の比表面積U(A)を炭素質物(N)の比表面積U(N)の1/2以下とする。すなわち、 $U(N) \geq 2U(A)$ 、好ましくは、 $U(N) \geq 3U$ である。

【0050】また、方法(1)はさらに以下の3通りに細分化することができる。

(1-1) 比較的低分子の有機化合物を有機溶媒に溶かし、これと炭素質物(N)を混合する。加熱して有機溶媒を蒸発させ、炭素質物(N)の表面上に有機化合物を被覆した後に加熱炭素化する。その後、加熱、分解して表層の炭素質物を形成する。有機化合物としてベンゼン、トルエンなどの芳香族単環炭化水素、ナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような縮合多環式炭化水素のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体、インドール、イソインドール、キノリンのような3員環以上の複素多環化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体をあげることができる。

【0051】(1-2) 炭素質物(N)の表面を有機高分子化合物で被覆し、その後固相で熱分解して炭素質物を形成させる。有機化合物としては、セルロース；フェノール樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ(α-ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル系樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリアミド樹脂；などの有機高分子を用いることができる。

【0052】(1-3) 炭素質物(N)の表面を縮合多環式炭化水素、複素多環化合物等で被覆する。その後加熱し、液相で核となる炭素質物の表面上に表層の炭素質物(S)を形成させる。縮合多環式炭化水素として、前述のピッチを用いることが好ましい。

【0053】特に核となる炭素質物の表面で、縮合多環式炭化水素を加熱する方法において、メソフェーズと呼ばれる液晶状態を経由して炭素化を進め、表層の炭素質物を形成することが好ましい。表層を形成するための、熱分解温度は、通常は核となる炭素質物を合成する温度より低く、300~2000℃が好ましい。

【0054】なお、核となる炭素質物(N)の表面に有機化合物を被覆する時、核の炭素質物(N)の比表面積

U(N)の1/2以下の比表面積となるまで被覆した後、炭素化するのが好ましい。より好ましくは1/3以下、さらに好ましくは1/4以下、特に好ましくは1/5以下、最も好ましくは1/6以下の比表面積となるまで被覆してから炭素化する。

【0055】核となる炭素質物の合成で、内核を合成し、その上に外核を合成して多段階で多相の核となる炭素質物を合成することができる。同じように、表層となる炭素質物の合成で、内表層を合成し、その上に外表層を合成して多段階で多相の表層となる炭素質物を合成することができる。

【0056】こうして得られた多相構造の炭素質物において、核の部分と表層の部分との割合は、核が好ましくは35重量%以上90重量%以下、より好ましくは40重量%以上85重量%以下、さらに好ましくは45重量%以上80重量%以下、特に好ましくは50重量%以上75重量%以下、最も好ましくは55重量%以上70重量%以下である。

【0057】また、表層が、好ましくは10重量%以上65重量%以下、より好ましくは15重量%以上60重量%以下、さらに好ましくは20重量%以上55重量%以下、特に好ましくは25重量%以上50重量%以下、最も好ましくは30重量%以上45重量%以下である。また核を包む表層の厚みは、好ましくは100Å~5μm、より好ましくは200Å~4μm、さらに好ましくは300Å~3μm、特に好ましくは500Å~2μm、最も好ましくは700Å~15μmである。

【0058】炭素質物粒子(B)は、前述の炭素質物(N)を合成するのに用いた有機化合物を不活性ガス中で800℃~3000℃の温度で炭素化して製造することができる。このようにして合成した炭素質物粒子(A)および炭素質物粒子(B)の粒子を、機械的に混合すれば、炭素質物粒子(A)の比較的大きな粒子群と、炭素質物粒子(B)の比較的小きな粒子群とが様に混合された本発明の電極材料が得られる。

【0059】(二次電池の構成)次に、本発明の電極材料を用いた二次電池の実施例を説明する。二次電池は、再充電可能な正極と、再充電可能な負極を有し、両者の間に電解液を保持するセパレーターが介在している。

【0060】(負極電極の形成)負極電極は、本発明による電極材料のみで形成することも、また電極材料と、アルカリ金属と合金可能な金属あるいはアルカリ金属の合金との混合物として用いることができる。

【0061】アルカリ金属と合金可能な金属、好ましくはリチウム金属と合金可能な金属としては、例えばアルミニウム(Al)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、ビスマス(Bi)、インジウム(In)、マグネシウム(Mg)、ガリウム(Ga)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、アンチモン(Sb)等が挙げられ、好ましくは

Al、Pb、In、BiおよびCdであり、さらに好ましくはAl、Pb、Inであり、特に好ましくはAl、Pbであり最も好ましくはAlである。

【0062】アルカリ金属の合金、好ましくはリチウム金属の合金としては、合金の組成（モル組成）を Li_xM （ x は金属Mに対するモル比）と表わすすると、Mとしては上述の金属が用いられる。また、 x は $0 < x \leq 9$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $0.1 \leq x \leq 5$ であり、さらに好ましくは $0.5 \leq x \leq 3$ であり、特に好ましくは $0.7 \leq x \leq 2$ である。合金中には上述の金属以外にさらに他の元素を50モル%以下の範囲で含有していてもよい。また、上述したアルカリ金属の合金を一種または二種以上を用いることができる。

【0063】本発明の炭素質物と、アルカリ金属と合金可能な金属あるいはアルカリ金属の合金との混合物中の、アルカリ金属と合金可能な金属ないしアルカリ金属の合金の割合は、好ましくは3重量%以上60重量%以下、より好ましくは5重量%以上50重量%以下、さらに好ましくは7重量%以上45重量%以下、特に好ましくは10重量%以上40重量%以下、最も好ましくは12重量%以上35重量%以下である。また、この混合物の混合形態は、炭素質物粒子（A）中に、アルカリ金属と合金可能な金属あるいはアルカリ金属の合金と、核の炭素質物（N）とが包含されている形態が最も好ましい。

【0064】本発明による炭素質物は、通常、高分子結着剤と混合して電極材料とし、ついで電極の形状に成形される。高分子結着剤としては、次のようなものが挙げられる。

①ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロースポリフッ化ビニリデンなどの樹脂状高分子。

②スチレン・ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴムなどのゴム状高分子。

③スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・イソprene・スチレンブロック共重合体、その水素添加物などの熱可塑性エラストマー状高分子。

④シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン（炭素数2又は4~12）共重合体などの軟質樹脂状高分子。

⑤アルカリ金属イオン、特にLiイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物。

【0065】上述の⑤のイオン伝導性高分子組成物としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどの高分子化合物に、リチウム塩又はリチウムを主体とするアルカ

リ金属塩を複合させた系、あるいは、さらにこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。ポリホスファゼンは、側鎖にポリエーテル鎖、特にポリオキシエチレン鎖を有するものが好ましい。

【0066】このようなイオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン伝導率は、好ましくは $10^{-8} S \cdot cm^{-1}$ 以上、より好ましくは $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 以上、特に好ましくは $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 以上である。本発明に用いる炭素質物と上述の高分子結着剤との混合形態としては、各種の形態をとることができる。すなわち、単に両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、又は上記のゴム状高分子、熱可塑性エラストマー、軟質樹脂、イオン伝導性高分子組成物などの結着剤の層が炭素質物の粒子の表面に付着した形態などである。

【0067】繊維状の結着剤を用いる場合、該結着剤の繊維の直径は、好ましくは $10 \mu m$ 以下、より好ましくは $5 \mu m$ 以下のフィブリル（極細繊維）であり、フィブリッド状（触手状の超極細フィブリルを有する粉状体）であることが特に好ましい。炭素質物と結着剤との混合割合は、炭素質物100重量部に対して、結着剤が好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。

【0068】本発明に用いる炭素質物は、前述の結着剤との混合物；あるいはさらに上述のアルカリ金属と合金を形成する金属又はアルカリ金属の合金を配合してなる混合物状態で電極材料に用いる。この電極材料をそのまま、ロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、電極成形体を得ることができる。あるいは、電極材料成分を溶媒中に分散させて、金属製の集電体などに塗布してもよい。電極成形体の形状は、シート状、ペレット状など、任意に設定できる。

【0069】このようにして得られた電極成形体に、活物質であるアルカリ金属、好ましくはリチウム金属を、電池の組立に先立って、又は組立の際に担持させることができる。担持体に活物質を担持させる方法としては、化学的方法、電気化学的方法、物理的方法などがある。たとえば、所定濃度のアルカリ金属カチオン、好ましくはLiイオンを含む電解液中に電極成形体を浸漬し、かつ対極にリチウムを用いて、この電極成形体を陽極にして電解液に浸す方法、電極成形体を得る過程でアルカリ金属の粉末、好ましくはリチウム粉末を混合する方法などを適用することができる。

【0070】あるいは、リチウム金属と電極成形体を電気的に接触させる方法も用いられる。この場合、リチウム金属と電極成形体中の炭素質材料とを、リチウムイオン伝導性高分子組成物を介して接触させることが好まし

い。このようにしてあらかじめ電極成形体に担持されるリチウムの量は、担持体1重量部あたり、好ましくは0.030~0.250重量部、より好ましくは0.060~0.200重量部、さらに好ましくは0.070~0.150重量部、特に好ましくは0.075~0.120重量部、最も好ましくは0.080~0.100重量部である。

【0071】このような炭素質材料を用いた本発明の電極は、通常、二次電池の負極として用い、セパレーターを介して正極と対峙させる。

(正極電極の形成) 正極体の材料は、特に限定されないが、たとえば、Liイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電反応に伴って放出もしくは獲得する金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。そのような金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガン酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物などが挙げられる。好ましくは Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 MoS_2 、 MoS_3 、 VS_2 、 $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{S}_2$ などである。また、 LiCoO_2 、 WO_3 などの酸化物； CuS 、 $\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{S}_2$ 、 $\text{Na}_{0.1}\text{CrS}_2$ などの硫化物； NiPS_3 、 FePS_3 などのリン、イオウ化合物； VSe_2 、 NbSe_3 などのセレン化合物などを用いることもできる。

【0072】また、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性ポリマーや、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上の炭素質物を正極に用いることができる。

【0073】(電解液の調整) 電解液を保持するセパレーターは、一般に保液性に優れた材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの不織布を使用することができる。

【0074】電解液としては、エチレンカーボネートを10容量%以上70容量%以下、好ましくは12容量%以上60容量%以下、より好ましくは15容量%以上50容量%以下、さらに好ましくは17容量%以上40容量%以下含有する混合溶媒に、電解質を溶解させた溶液を用いる。電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、などのアルカリ金属塩、4級アルキルアンモニウム塩等を用いることができる。アルカリ金属塩が好ましい。

【0075】混合溶媒中、エチレンカーボネート以外の溶媒として、プロピレンカーボネートなどの環状エステル化合物を好ましくは30容量%以下、より好ましくは

25容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下、特に好ましくは15容量%以下用いることができる。

【0076】また、混合溶媒中に1,2-ジメトキシエタン、クラウンエーテル(12-crown-4等)、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物ないしジエチルカーボネートなどの鎖状エステル化合物を含有することができる。この場合、混合溶媒中のエーテル化合物ないし鎖状エステル化合物の割合は、好ましくは10容量%以上85容量%以下、より好ましくは15容量%以上80容量%以下、さらに好ましくは18容量%以上70容量%以下、特に好ましくは20容量%以上60容量%以下、最も好ましくは30容量%以上50容量%以下である。

【0077】このようにして構成された電池、たとえば、正極に金属カルコゲン化合物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた電池では、負極電極において、充電時に活物質イオン(特にリチウムイオンが好ましい)がドーピングされ、放電時に活物質イオンが放出されることによって充放電の電極反応が進行する。正極においては充電時に正極体より活物質イオンが放出され、放電時に活物質イオンがドーピングされて、充放電の電極反応が進行する。

【0078】また、正極に上述の導電性高分子ないしは比表面積の大きな炭素質物を用い、負極に本発明の炭素質物を用いた電池では、負極電極においては充電時に、電解液中のカチオンがドーピングされ、放電時には負極体中のカチオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。一方、正極においては、充電時に、電解液中のアニオンがドーピングされ、放電時には、正極体中のアニオンが放出されて、充放電の電極反応が進行する。

【0079】本発明の炭素質物を負極に用いた二次電池は、電池容量と長期の充放電サイクル特性のバランスと安全性にすぐれた特性を発揮する。なお、本発明において、X線広角回折、密度等の各測定は、下記方法により実施した。

【0080】1. X線広角回折

(1) (002)面の面間隔(d_{002})及び(110)面の面間隔(d_{110})

炭素質物が粉末の場合はそのまま、微小片状の場合にはめう乳鉢で粉末化し、炭素質物に対して約15重量%のX線標準用高純度シリコン粉末を内部標準物質として混合して試料セルにつめる。グラフアイトモノクロメーターで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を線源とし、反射式デフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定する。曲線の補正には、いわゆるローレンツ、偏光因子、吸収因子、原子散乱因子等に関する補正は行なわず次の簡便法を用いる。即ち(002)、及び(110)回折に相当する曲線のベースラインを引き、ベースラインからの実質強度をプロットし直して(002)面、及び(110)面の補正曲線を得る。この曲線のピーク高さ

の3分の2の高さに引いた角度軸に平行な線が回析曲線と交わる線分の中点を求め、中点の角度を内部標準で補正し、これを回析角の2倍とし、CuK α 線の波長 λ とから式(3)のブラッグ式によって d_{002} 及び d_{110} を*

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \text{ (Å)} ; d_{110} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta'} \text{ (Å)} \quad (3)$$

λ : 1.5418 Å

θ, θ' : d_{002} 、 d_{110} に相当する回析角

【0082】(2) c軸及びa軸方向の結晶子の大きさ 10

$L_c; L_a$

前項で得た補正回析曲線において、ピーク高さの半分の※

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \text{ (Å)} \quad (4)$$

$$L_a = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta'} \text{ (Å)} \quad (5)$$

形状因子Kには0.90を用いた。 λ 、 θ 及び θ' については(1)項と同じ意味である。

【0084】2. 真密度

湯浅アイオニクス社製マルチピクノメーターを用い、ヘリウムガスでのガス置換法を用いて測定した。

【0085】(実施例1)

(1) 負極電極の形成

(1-1) 炭素質物粒子(A)の形成

X線広角回折において、真密度が2.23 g/cc、 d_{002} が3.36 Å、平均粒径15 μ m、比表面積が9.7 m²/gの炭素質物を、ピッチ(縮合多環炭化水素化合物の混合物)をトルエン溶媒に溶解させた溶液中で攪拌させながら加熱して、ピッチをこの炭素質物の粒子の表面上に被覆した。

【0086】次に、窒素流下、20℃/minの昇温速度で1200℃迄昇温し、1200℃で30分保持して多層構造の炭素質物を形成させた後、軽く粉碎して平均粒径27 μ mの粒子とした。測定の結果、核となる炭素質物100重量部に対し、表層の炭素質物の割合は45重量部であった。また、アルゴンイオンレーザー光(5145 Å)を用いたラマンスペクトル分析において、前記Rが0.72であった。

【0087】真密度は2.15 g/cc、BET比表面積は2.7 m²/gであった。X線広角回折において d_{002} が3.36 Åと3.49 Åの2つのピークを有し、両者のピーク強度比(13.49 Å/13.36 Å)は0.029であった。

【0088】(1-2) 炭素質物粒子(B)の形成
つぎに、X線広角回折において d_{002} が3.37 Åと1つのピークを有し、体積平均粒径が6 μ m、比表面積が0.1 m²/gの炭素質物の粒子を炭素質物粒子(B)とした。

*求める。

【0081】

【数2】

※位置におけるいわゆる半価巾 β を用いてc軸及びa軸方向の結晶子の大きさを式(4)および(5)より求める。

【0083】

【数3】

【0089】(1-3) 電極材料の形成

20 炭素質物粒子(A)65重量部に炭素質物粒子(B)を35重量部混合し、電極材料を形成した。この混合物を炭素質物粒子(A+B)とする。

【0090】(1-4) 成形

炭素質物粒子(A+B)94重量部にポリエチレン6重量部を混合して、直径16mmのペレット状電極に圧縮成形した。これを130℃に真空下、加熱して乾燥した。

【0091】(2) 正極電極の形成

V₂O₅-P₂O₅ 500mg、ポリテトラフルオロエチレン25mg、カーボンブラック25mgを混練しシート化した後、直径16mmのペレット電極を形成した。

30 【0092】(3) 電池セルの形成と電池性能評価

電池セルの組み立てに先立ち、正極を1.0モル/リットルのLiClO₄を含むプロピレンカーボネート溶液中において、リチウム金属を対極として1.2mAで15時間予備充電した。同様に負極にも1.2mAで7hr予備充電した。

【0093】次に、1モル/リットルのLiClO₄をエチレンカーボネート(50容量%)とジエチルカーボネート(50容量%)の混合溶媒に溶解させた溶液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターを両極間に介在させ、電池セルを形成した。この電池セルを20℃の恒温槽中に置き、両極間を1.2mAの定電流で3.3Vまで充電し1.8Vまで放電する操作を繰り返した。5サイクル目と15サイクル目の特性を表1に示した。

【0094】(比較例1) 実施例1の炭素質物粒子

(A)のみ94重量%を、ポリエチレン6重量部と混合し、実施例1と同様にして電極に成形し、負極電極とした。それ以外はすべて実施例1と同様にして電池を構成した。その電池特性を表1に示した。

50 【0095】比較例2

実施例1の炭素質物粒子(B)のみ94重量%を、ポリエチレン6重量部と混合し、実施例1と同様にして電極に成形し、負極電極とした。それ以外はすべて実施例1と同様にして電池を構成し、その電池特性を実施例1と

表1

同様にして表1に示した。

【0096】

【表1】

	5 サイクル			15 サイクル		
	充電量 (mAh)	放電量 (mAh)	電荷効率 (%)	充電量 (mAh)	放電量 (mAh)	電荷効率 (%)
実施例1	15.6	15.4	98.7	15.5	15.3	98.7
比較例1	11.2	11.0	98.2	11.0	10.8	98.2
比較例2	8.3	8.1	97.6	8.2	8.0	97.6